

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172227

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl. C07C 67/26
C07C 69/54
// C07B 61/00

(21)Application number : 2000-022692 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.2000 (72)Inventor : MATSUMOTO HAJIME
ISHIDA NORIMASA
SHINTANI YASUHIRO
KAMIOKA MASATOSHI
YONEDA YUKIHIRO

(30)PriorityPriority number : 11285887 Priority date : 06.10.1999 Priority country : JP

(54) METHOD FOR PRODUCING HYDROXYALKYL (METH)ACRYLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for safely and efficiently dissipating an unreacted alkylene oxide in a method for producing a hydroxyalkyl (meth)acrylate, including a process for reacting (meth)acrylic acid with an alkylene oxide and dissipating the unreacted alkylene oxide in the reaction solution.

SOLUTION: (1) The dissipation is carried out by using an inert gas and an oxygen concentration in the inert gas is 0.1-5 mol%. (2) The difference in operation pressure between the dissipation process and a process for absorbing the dissipated unreacted alkylene oxide is 1,000 hPa. (3) The reacting solution after the reaction is directly supplied to the dissipation process without heating or (4) the solution after the dissipation obtained by the dissipation process is partially heated and then resupplied to the dissipation process.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172227

(P2001-172227A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 7 C 67/26		C 0 7 C 67/26	4 H 0 0 6
69/54		69/54	Z 4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-22692(P2000-22692)

(22) 出願日 平成12年1月31日(2000.1.31)

(31) 優先権主張番号 特願平11-285887

(32) 優先日 平成11年10月6日(1999.10.6)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 松本 初
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 石田 徳政
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100073461
弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシアリル (メタ) アクリレートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアリル (メタ) アクリレートを製造する方法において、未反応アルキレンオキシドを安全に、且つ、効率良く放散できる方法を提供する。

【解決手段】 (1) 放散を不活性ガスを用い、且つ、前記不活性ガス中の酸素濃度を0.1~5モル%とする、(2) 放散工程と、放散させた未反応アルキレンオキシドを吸収する工程との操作圧の差を1000hPa以下とする、(3) 反応後の反応液を、加熱せずに直接放散工程に供給する、あるいは、(4) 放散工程で得られた放散後液の一部を加熱後、放散工程に再供給する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させて溶剤に吸収させる工程を含む、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを製造する方法において、前記放散を不活性ガスを用いて行い、且つ、前記不活性ガス中の酸素濃度を 0.1~5 モル% とすることを特徴とする、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

【請求項 2】 前記反応液中の未反応 (メタ) アクリル酸の濃度を 10 重量% 以下とする、請求項 1 に記載のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

【請求項 3】 前記不活性ガスが、放散に使用された後に、再び放散に循環使用される、請求項 1 または 2 に記載のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

【請求項 4】 (メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させて溶剤に吸収させる工程を含む、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを製造する方法において、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程と、放散させた未反応アルキレンオキシドを吸収する工程との操作圧の差が 1000 hPa 以下であることを特徴とする、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

【請求項 5】 (メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを製造する方法において、前記反応後の反応液を、加熱せずに直接放散工程に供給することを特徴とする、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

【請求項 6】 (メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを製造する方法において、前記放散工程で得られた放散後液の一部を加熱後、放散工程に再供給することを特徴とする、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

【請求項 7】 前記反応後の反応液を、加熱せずに放散工程に供給する、請求項 6 に記載のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、(メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 (メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル (メタ) アクリレー

トを製造するプロセスにおいて、副生成物の生成を抑え、反応率を極力高くするため、アルキレンオキシドを (メタ) アクリル酸よりも過剰モル量反応器に供給することが知られている (特公昭 41-13019 号公報、特公昭 43-18890 号公報等)。この場合、反応終了時の反応液中に未反応のアルキレンオキシドが残存するため、分離した後、廃棄または回収再利用する必要がある。

【0003】 反応液から未反応アルキレンオキシドを分離する際、減圧下で気化放散させる場合には、アルキレンオキシドは反応液によく溶けるため、高真空にしなければ放散効率が悪くなる。よって、高真空を得るための真空設備のコストが多くなる。また、減圧下では、反応液中に溶解している酸素が脱気されるため、反応液が窒息重合してしまう。

【0004】 一方、回収再利用を行うことはコスト的に有利であるが、未反応のアルキレンオキシドを減圧下で気化放散させる場合、気化させたアルキレンオキシドガスを減圧下で冷媒を用いて凝縮させる際に、極低温の冷媒が必要となり、プロセスコストが高くなってしまう。一方、減圧下で気化させたアルキレンオキシドガスをコンプレッサーで常圧以上に圧縮して凝縮させることにより、冷媒温度を高くすることが可能となるが、しかしながら、アルキレンオキシドガスを断熱圧縮する際にガス温度が上昇し、爆発の危険が大きくなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明が解決しようとする課題は、(メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを製造する方法において、未反応アルキレンオキシドを安全に、且つ、効率良く放散できる方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、(1) 放散手段として特定組成の不活性ガスを用いれば、爆発の危険性がなくなり、放散装置内での窒息重合の恐れも抑制できることを着想した。

【0007】 また、(2) 反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程と、放散させた未反応アルキレンオキシドを吸収する工程との操作圧の差を特定値以下にすれば、放散効率と吸収効率をともに実用レベルに維持しながら、しかも、未反応アルキレンオキシドの爆発の危険性も回避できることを着想した。

【0008】 また、一般に、放散効率を高めるためには、放散工程に導入する際の反応液の温度は高いほうが良い。しかし、例えば、未反応アルキレンオキシドを含む反応液を放散工程に導入する前に加熱する操作を加えると、爆発の危険性が高いので好ましくない。そこ

で、放散工程前に反応液を加熱しなくても、放散効率が高められる方法を検討した結果、以下の2点について着想した。

【0009】すなわち、(3) 反応後の反応液を、加熱せずに直接放散工程に供給すれば、反応液の顕熱により放散効率が上がり、且つ、爆発の危険性もなくなることを着想した。また、(4) 放散工程で得られた放散後液の一部を加熱して再び放散工程に供給すれば、放散工程に導入する反応液の温度を上げることなく、放散工程内での放散温度を高めることができ、爆発の危険性なく放散効率高められることを着想した。

【0010】本発明は以上のようにして完成された。すなわち、本発明に係るヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させて溶剤に吸収させる工程を含む、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法において、前記放散を不活性ガスを用いて行い、且つ、前記不活性ガス中の酸素濃度を0.1~5モル%とすることを特徴とする。

【0011】本発明に係る別のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させて溶剤に吸収させる工程を含む、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法において、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程と、放散させた未反応アルキレンオキシドを吸収する工程との操作圧の差が1000hPa以下であることを特徴とする。

【0012】本発明に係る別のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法において、前記反応後の反応液を、加熱せずに直接放散工程に供給することを特徴とする。

【0013】本発明に係る別のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法において、前記放散工程で得られた放散後液の一部を加熱後、放散工程に再供給することを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。初めに、本発明に係る特徴的な製造方法を好ましく適用することができるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造プロセスの概略を説明する。

【0015】まず、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドとを、触媒の存在下で付加反応させる。この付加

反応は反応率が100%に満たないことが多く、反応終了時の反応液中には未反応の(メタ)アクリル酸やアルキレンオキシド等が残存する場合が一般的である。そこで、上記の反応液は、これら未反応原料等を反応液中から除去するための工程へと導かれる。そして、続く最終段階として、蒸留等による精製が行われて、目的のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが得られる。

【0016】本発明を実施するにあたり、上記(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドとの反応における原料の仕込み量は、(メタ)アクリル酸1モルに対して、アルキレンオキシドが1.0~2.0モルが好ましい範囲であり、より好ましくは1.1~1.7モル、さらに好ましくは1.2~1.5モルである。アルキレンオキシドの仕込み量が1.0モル未満の場合には、反応率が低下し、副生成物が増加するので好ましくない。また、アルキレンオキシドの仕込み量が2モルを超えると、経済的に好ましくない。

【0017】本発明を実施するにあたり、上記(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドの反応形態は特に限定されず、例えば、連続反応、回分反応、半回分反応のいずれでもよい。

【0018】本発明を実施するにあたり、上記(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドとの反応に使用する触媒は、特に限定されず、例えば公知の付加反応の均一触媒あるいは不均一触媒を用いることができる。また、反応液には、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の重合防止剤を必要により添加してもよい。

【0019】本発明に係るヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、上述の一連の製造プロセス中において、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドとの反応後、未反応のアルキレンオキシドを反応液中から除去するための手段に特徴を有するものである。以下に、本発明に係る特徴的な製造方法を説明する。

【0020】(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドとの付加反応により得られた反応液中には、目的物であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと共に、通常、未反応のアルキレンオキシドが含まれている。この未反応のアルキレンオキシドを除去するため、反応後液を後述のように放散工程に導入するが、一般に、放散効率高めるためには、放散工程に導入する際の反応後液の温度は高いほうが良い。しかし、アルキレンオキシド含有液の再加熱は爆発の危険性を伴うので好ましくない。そこで、放散工程前に反応液を加熱しなくても、放散効率が高められる方法を検討した結果、反応後の反応液を、加熱せずに直接放散工程に供給すれば、反応液の顕熱により放散効率が上がり、且つ、爆発の危険性もなくなることがわかった。これが本発明に係るヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法の一つである。上記の加熱せずに直接放散工程に供給する具体例と

しては、例えば、反応後液を、反応後の温度をできるかぎり保ったままで放散装置に供給する形態が挙げられるが、これには限定されない。

【0021】また、反応直後の反応後液の温度は、反応収率向上および副生成物抑制などをも目的として制限されるものであり、好ましくは40～130℃、より好ましくは50～90℃である。

【0022】上記放散装置としては特に限定されないが、放散効率向上のためには、充填塔や泡鐘塔、多孔板塔などの棚段塔が好ましい。放散装置に供給されたアルキレンオキシド含有の反応後液は、不活性ガスによって未反応アルキレンオキシドが放散され、吸収溶剤が存在する吸収装置へと導かれる。不活性ガスを用いることにより、アルキレンオキシドを減圧下で気化し、そのガスを圧縮後、吸収装置に供給する必要がなくなり、断熱圧縮による温度上昇が引き起こす爆発の危険性が大きく回避でき、安全な製造プロセスを提供できる。放散用の不活性ガスの主成分としては特に制限はないが、コスト的には窒素ガスが好ましい。しかしながら、窒素ガス等の不活性ガスのみでは、易重合性化合物であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを含む反応後液が放散装置内で窒息重合する恐れがある。そこで、本発明者は鋭意検討を行い、窒素ガス等の不活性ガス中の酸素濃度を0.1～5モル%の特定範囲に調整することによって、放散装置内での窒息重合を十分に抑制でき、しかも、この範囲の酸素濃度であれば爆発の危険性もないことを見いだした。この酸素濃度の調整は、例えば、空気を所定量添加することにより達成できる。また、放散装置内での窒息重合を抑制するための他の手段として、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の重合防止剤を反応後液に対し1ppm～1重量%の割合で添加することも好ましい。

【0023】上記反応後液中に未反応の（メタ）アクリル酸が存在している場合、反応後の温度で放散装置に供給されると、比較的高温で放散装置内に滞留することになり、結果として、この未反応（メタ）アクリル酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとの副反応により副生成物であるアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート（以下、ジエステルと称す）が生じてしまう。そこで、放散を行う反応液中の未反応（メタ）アクリル酸の濃度を10重量%以下とすることが、副生成物の生成を抑制する上で好ましい。

【0024】放散装置から放散されたアルキレンオキシド含有の不活性ガスは、続く吸収装置に供給され、吸収装置内の溶剤に吸収される。吸収装置としては特に限定されないが、吸収効率向上のために、充填塔や泡鐘塔、多孔板塔などの棚段塔が好ましい。また、溶剤吸収によりアルキレンオキシドを回収するので、従来の凝縮法による回収にくらべてコスト面、安全面で優れている。

【0025】放散・吸収の後の不活性ガスは、含有して

いる未反応アルキレンオキシドを吸収装置で処理した後、系外に廃棄する必要があるが、全量廃棄するとコスト面で不利となるので、一部を系外に廃棄し、残りの大半を放散装置に循環させて再使用すれば、コスト的に有利であり、本発明の好ましい形態である。

【0026】放散、吸収の操作圧力は、吸収の操作圧力が放散の操作圧力と比べて高くても、低くても操作可能であるが、放散に対しては操作圧力が低いほど放散効率が高く、吸収に対しては操作圧力が高いほど吸収効率が高くなる。従って、吸収の操作圧力を放散の操作圧力よりもかなり高くすればするほど、理論的には、放散効率と吸収効率の双方ともに向上することになる。しかしながら、吸収の操作圧力が放散の操作圧力よりもかなり高くする場合には、アルキレンオキシド含有の放散ガスをコンプレッサー等で断熱圧縮することになり、温度上昇によって爆発の危険が生じる。そこで、放散効率と吸収効率をとともに実用的レベルに保つようにした場合、吸収の操作圧力と放散の操作圧力の差をどの程度まで小さくできるかを検討し、結果として、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程と、放散させた未反応アルキレンオキシドを吸収する工程との操作圧の差が1000hPa以下である場合に、安全であり、且つ、効率良く、アルキレンオキシドを放散・吸収できることを見いだした。

【0027】また、不活性ガスを循環再利用する場合、吸収装置から排出されるガスを放散装置に戻すため昇圧する必要があるが、このときにも、放散の操作圧力と吸収の操作圧力の差を1000hPa以下にすれば、安全にアルキレンオキシドを放散、吸収できることを見い出した。

【0028】本発明に係るヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法は、未反応アルキレンオキシドを安全に、且つ、効率良く放散させるという課題を解決するべく、以上述べたように、（1）放散を不活性ガスを用いて行い、且つ、前記不活性ガス中の酸素濃度を0.1～5モル%とする、あるいは、（2）反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程と、放散させた未反応アルキレンオキシドを吸収する工程との操作圧の差が1000hPa以下とする、あるいは、（3）反応後の反応液を、加熱せずに直接放散工程に供給する、の3つの形態を特徴とするが、さらに、放散工程前に反応液を加熱しなくても、放散効率が高められる方法を検討した結果、以下のような、本発明の別の製造方法（4）を完成させた。

【0029】すなわち、本発明に係る別のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法（4）は、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する方法において、前記放散工程で得られた放散後液の一

部を加熱後、放散工程に再供給することを特徴とする。

【0030】この方法により、放散工程で得られた放散後液の一部を加熱して再び放散工程に供給すれば、放散工程内での放散温度を高めることができ、放散効率を向上させることができる。さらに、放散工程で得られた放散後液中にはアルキレンオキシドの含有量が極めて少ないので、加熱をしても爆発の危険性がない。

【0031】また、この方法を用いると、放散工程内での放散温度は放散後液の加熱・再供給により高めることができるので、放散工程に導入する反応液の温度を予め放散に必要な温度にまで高めておかなくても構わないという利点がある。すなわち、反応後の反応液を加熱せずに直接放散工程に供給してもよいし、反応後の反応液を冷却装置を備えた中間タンク等に貯め、液温の下がった反応後液を放散工程に供給してもよい。もちろん、一旦中間タンク等で冷却した反応液を、放散工程に導入する前に、爆発の危険性がない程度の加熱で、且つ、加熱操作によるエネルギーコストを補填できるだけの放散効率向上が認められる程度で、加熱操作を行ってもよい。好ましくは、反応後の反応液を加熱せずに放散工程に供給する形態、より好ましくは、反応後の反応液を冷却装置を備えた中間タンク等に貯め、液温の下がった反応後液を放散工程に供給する形態である。

【0032】反応器と放散工程との間に上記のように中間タンクを介して反応後液の液温を下げる場合は、40℃以下に下げるのが好ましく、より好ましくは10～40℃、さらに好ましくは15～35℃、特に好ましくは20～30℃である。

【0033】また、放散後液の加熱は、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～70℃、さらに好ましくは60～70℃となるように行う。加熱後の液温が40℃未満であると十分な放散効率の向上が見られず、80℃を超えると放散工程内において、爆発、副生成物の増加という問題が起こりやすいので、好ましくない。

【0034】上記加熱に使用する加熱器の形式は特に限定されるものではなく、例えば、多管式熱交換器、スパイラル式熱交換器、プレート式熱交換器、二重管式熱交換器等が挙げられる。

【0035】放散後液の一部を加熱して放散工程に再供給する場合、再供給する放散後液量は、十分な放散効率の向上に必要な熱量を供給できる量が必要であり、その量は放散工程に供給される反応液量に対して、好ましくは0.1～20倍、より好ましくは0.3～10倍、さらに好ましくは0.5～5倍である。

【0036】以上述べたように、本発明に係るヒドロキシアシル(メタ)アクリレート(メタ)アクリレート(メタ)アクリレート(メタ)アクリレートの製造方法は、以下の(1)から(4)の形態を特徴とする。また、これら(1)から(4)の製造方法は、適宜組み合わせ使用してよい。

(1) (メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応

させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させて溶剤に吸収させる工程を含む、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート(メタ)アクリレート(メタ)アクリレートを製造する方法において、前記放散を不活性ガスを用いて行い、且つ、前記不活性ガス中の酸素濃度を0.1～5モル%とすることを特徴とする。

(2) (メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させて溶剤に吸収させる工程を含む、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレートを製造する方法において、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程と、放散させた未反応アルキレンオキシドを吸収する工程との操作圧の差が1000hPa以下であることを特徴とする。

(3) (メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレートを製造する方法において、前記反応後の反応液を、加熱せずに直接放散工程に供給することを特徴とする。

(4) (メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させる工程を含む、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレートを製造する方法において、前記放散工程で得られた放散後液の一部を加熱後、放散工程に再供給することを特徴とする。

【0037】上記の本発明に係るヒドロキシアシル(メタ)アクリレートの製造方法(1)～(4)を使用した、製造工程のフロー図の一例を図1～5に示す。もちろん、本発明の製造方法を使用する製造工程はこれらに限定されない。

【0038】

【実施例】以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】以下にヒドロキシアシル(メタ)アクリレートの反応を例にして本発明を説明する。

【実施例1】攪拌翼を有するオートクレーブに触媒としてアニオン交換樹脂(三菱化学(株)製DIAION PA316)を水膨潤状態で480ml仕込み、エチレンオキシド229g/h、アクリル酸288g/hを連続的に供給し(エチレンオキシド/アクリル酸モル比1.3)、反応温度70℃、滞留時間4.1hで反応を行った。反応時の圧力は約4200hPaであった。オートクレーブ出口の反応後液を分析した結果、未反応アクリル酸5.6重量%、未反応エチレンオキシド13.4重量%、アクリル酸の転化率は90.0%、エチレンオキシドの転化率は69.8%であった。副生物はジエステル0.22重量%、ジエチレングリコールモノアグリレートは2.2重量%であった。この反応後液からアニオン交換樹脂を分離した後、反応後液を操作圧力が1053hPaである塔径32mm、高さ30cmの放散

塔に塔頂から供給し、塔底から酸素濃度 3 モル%に調製した窒素ガス 72 g/h を供給して放散を行った。放散後の塔頂ガスを操作圧力が 1013 hPa である塔径 32 mm、高さ 20 cm の吸収塔に塔底から供給し、塔頂から吸収液としてヒドロキシエチルアクリレート 288 g/h を供給した。吸収液は 10℃ で供給した。放散塔底からの放散後液を分析した結果、エチレンオキシドは 1.5 重量%であり、これは未反応エチレンオキシド放散効率 87.9% に相当する。また、ジエステルの増加は見られなかった。放散塔頂のガスをサンプリングし、2 リットルの耐圧容器内で 300 W の着火エネルギーを与えたが、爆発は起こらなかった。塔底からの吸収液を分析した結果、エチレンオキシドは 15.6 重量%であった。これは未反応エチレンオキシド回収効率 76.7% に相当する。このとき放散、吸収共に重合物の生成は見られなかった。以上のように、安全に安定的運転ができた。

【0040】【実施例 2】エチレンオキシド 211 g/h、アクリル酸 288 g/h を連続的に供給し（エチレンオキシド/アクリル酸モル比 1.2）、反応温度 70℃、滞留時間 3.9 h であること以外は実施例 1 と同じ条件でヒドロキシエチルアクリレートの反応を行った。オートクレーブ出口の反応後液を分析した結果、未反応アクリル酸 11.5 重量%、未反応エチレンオキシド 13.7 重量%、アクリル酸の転化率は 80.0%、エチレンオキシドの転化率は 67.6% であった。副生物はジエステル 0.21 重量%、ジエチレングリコールモノアクリレートは 2.2 重量% であった。この反応後液からアニオン交換樹脂を分離した後、反応後液を操作圧力が 1053 hPa である塔径 32 mm、高さ 30 cm の放散塔に塔頂から供給し、塔底から酸素濃度 3 モル%に調製した窒素ガス 72 g/h を供給して放散を行った。このとき放散後液を分析した結果、ジエステルが 0.24 重量%であり、反応後液より若干増加したが、製品として許容できる範囲のものであった。

【0041】【実施例 3】ヒドロキシエチルアクリレートの反応を実施例 1 と同じ条件で連続的に行った。この反応後液からアニオン交換樹脂を分離した後、反応後液を操作圧力が 1053 hPa である塔径 32 mm、高さ 30 cm の放散塔に塔頂から供給し、塔底から酸素濃度 0.1 モル%に調製した窒素ガス 72 g/h を供給して放散を行った。放散後の塔頂ガスを操作圧力が 1013 hPa である塔径 32 mm、高さ 20 cm の吸収塔に塔底から供給し、塔頂から吸収液としてヒドロキシエチルアクリレート 288 g/h を供給した。吸収液は 10℃ で供給した。このとき放散塔、吸収塔ともに重合物の生成は見られなかった。

【0042】【実施例 4】攪拌翼を有するオートクレーブにアクリル酸 1152 g を仕込み、触媒として鉄粉を 6.9 g 投入して溶解させた。この液を 70℃ に加温

後、エチレンオキシド 776 g を 2 時間かけて投入し（エチレンオキシド/アクリル酸モル比 1.1）、その後も 70℃ で 2 時間反応を行った。反応時の圧力は約 3920 hPa であった。オートクレーブ出口の反応後液を分析した結果、未反応アクリル酸 0.06 重量%、未反応エチレンオキシド 0.8 重量%、アクリル酸の転化率は 99.9%、エチレンオキシドの転化率は 98.0% であった。副生物はジエステル 0.22 重量% であった。この反応後液を操作圧力が 5.3 hPa である塔径 40 mm、高さ 30 cm の放散塔に塔頂から 4 時間で供給し、塔底から酸素濃度 3 モル%に調製した窒素ガス 0.4 g/h を供給して放散を行った。放散塔底からの放散後液を分析した結果、エチレンオキシドは 0.04 重量%であり、これは未反応エチレンオキシド放散効率 95.0% に相当する。また、ジエステルの増加は見られなかった。このとき放散塔での重合物の生成は見られなかった。以上のように、安全に安定的運転ができた。

【0043】【実施例 5】ヒドロキシエチルアクリレートの反応を実施例 4 と同じ条件で行い、反応後液を中間タンクに移送した。中間タンク内の液温は 20℃ に保持した。この中間タンク内の液を操作圧力が 5.3 hPa である塔径 40 mm、高さ 30 cm の放散塔に塔頂から 4 時間で供給し、さらに、放散塔の塔底から塔底液の一部を 288 g/h で抜き出し、80℃ に昇温して、塔頂から供給した。塔底から酸素濃度 3 モル%に調製した窒素ガス 0.4 g/h を供給して放散を行った。放散塔底からの放散後液を分析した結果、エチレンオキシドは 0.04 重量%であり、これは未反応エチレンオキシド放散効率 95.0% に相当する。また、ジエステルの増加は見られなかった。このとき放散塔での重合物の生成は見られなかった。以上のように、安全に安定的運転ができた。

【0044】【実施例 6】ヒドロキシエチルアクリレートの反応を実施例 1 と同じ条件で連続的に行った。この反応後液からアニオン交換樹脂を分離した後、一旦中間タンクへ移送した。中間タンク内の液温は 20℃ に保持した。この中間タンク内の液を操作圧力が 1053 hPa である塔径 32 mm、高さ 30 cm の放散塔に塔頂から連続的に供給し、さらに、放散塔の塔底から塔底液の一部を 288 g/h で抜き出し、80℃ に昇温して、塔頂から供給した。塔底から酸素濃度 3 モル%に調製した窒素ガス 72 g/h を供給して放散を行った。放散塔底からの放散後液を分析した結果、エチレンオキシドは 1.5 重量%であり、これは未反応エチレンオキシド放散効率 87.9% に相当する。また、ジエステルの増加は見られなかった。このとき放散塔での重合物の生成は見られなかった。以上のように、安全に安定的運転ができた。

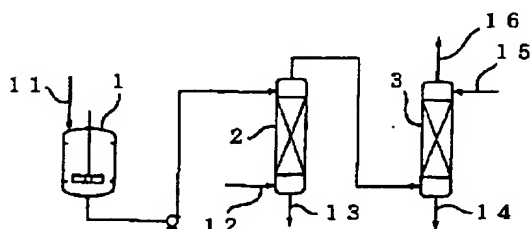
【0045】【比較例 1】ヒドロキシエチルアクリレートの反応を実施例 1 と同じ条件で連続的に行った。この

反応後液からアニオン交換樹脂を分離した後、反応後液を操作圧力が1053hPaである塔径32mm、高さ30cmの放散塔に塔頂から供給し、塔底から窒素ガスのみ72g/hを供給して放散を行った。放散後の塔頂ガスを操作圧力が1013hPaである塔径32mm、高さ20cmの吸収塔に塔底から供給し、塔頂から吸収液としてヒドロキシエチルアクリレート288g/hを供給した。吸収液は10℃で供給した。このとき放散塔内に重合物が約3g生成し、塔内の閉塞を起こしたため、約3時間で運転中止した。

【0046】【比較例2】ヒドロキシエチルアクリレートの反応を実施例1と同じ条件で連続的に行った。この反応後液からアニオン交換樹脂を分離した後、反応後液を操作圧力が1053hPaである塔径32mm、高さ30cmの放散塔に塔頂から供給し、塔底から酸素濃度10モル%に調製した窒素ガス72g/hを供給して放散を行った。放散後の塔頂ガスを操作圧力が1013hPaである塔径32mm、高さ20cmの吸収塔に塔底から供給し、塔頂から吸収液としてヒドロキシエチルアクリレート288g/hを供給した。吸収液は10℃で供給した。放散塔頂のガスをサンプリングし、2リットルの耐圧容器内で300Wの着火エネルギーを与えたところ、急激な温度上昇を伴う爆発が起こった。

【0047】【比較例3】ヒドロキシエチルアクリレートの反応を実施例1と同じ条件で連続的に行った。この反応後液からアニオン交換樹脂を分離した後、反応後液を操作圧力が27hPaである塔径32mm、高さ30cmの放散塔に塔頂から供給した。塔底からの窒素ガスの供給は行わなかった。放散塔底からの放散後液を分析した結果、エチレンオキシドは2.9重量%であり、これは未反応エチレンオキシド放散効率76.6%に相当する。また、このとき放散塔内に重合物が約3g生成し、塔内の閉塞を起こしたため、約5時間で運転中止した。

【図1】



* た。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させ、反応液中の未反応アルキレンオキシドを放散させて溶剤に吸収させる工程を含む、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法において、未反応アルキレンオキシドを安全に、且つ、効率良く放散できる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の製造方法を使用する製造工程の一例を表すフロー図。

【図2】本発明の製造方法を使用する製造工程の一例を表すフロー図。

【図3】本発明の製造方法を使用する製造工程の一例を表すフロー図。

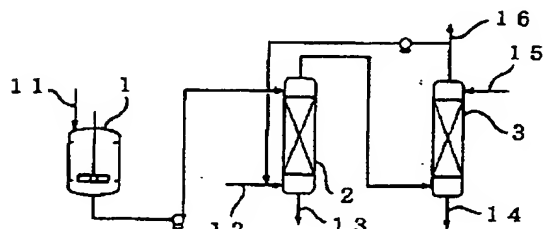
【図4】本発明の製造方法を使用する製造工程の一例を表すフロー図。

【図5】本発明の製造方法を使用する製造工程の一例を表すフロー図。

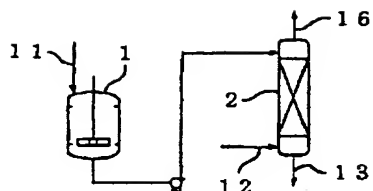
【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 放散塔
- 3 吸収塔
- 11 原料投入ライン
- 12 不活性ガス導入ライン
- 13 放散後液抜き出しライン
- 14 吸収後液抜き出しライン
- 15 吸収溶剤導入ライン
- 16 廃ガスライン
- 21 中間タンク
- 22 冷却器
- 23 加熱器

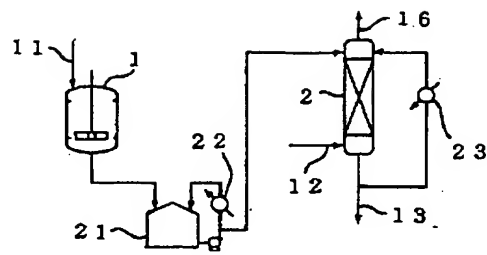
【図2】



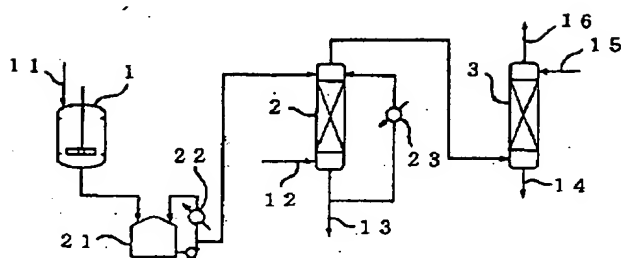
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 新谷 恭宏
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
(72)発明者 上岡 正敏
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 米田 幸弘
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD18 BC11 BC30
BD20 BN10 KA19
4H039 CA66 CF90